

IDS for Case No. 65067

Japanese Patent No. 3156610

A liquid-repellant coating is formed by a sol-gel process from coating liquid solution, which contains metal alkoxide and fluoroalkyl substituted alkoxide. The fluoroalkyl substituted alkoxide is formed by substituting a portion of alkoxy with fluoroalkyl. A thickness of the coating is set to be in a range of 10 nm to 100 nm. Concentration of fluoroalkyl substituted alkoxide in the coating liquid solution is 5 to 20 mol % of the entire amount of alkoxide contained in the coating liquid solution. In this way, heat resistance and peeling resistance of the coating is improved. Thus, it is possible to advantageously restrain adhesion of deposit in a fuel injection valve of an internal combustion engine.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3156610号

(P3156610)

(45) 発行日 平成13年4月16日 (2001. 4. 16)

(24) 登録日 平成13年2月9日 (2001. 2. 9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

F 0 2 M 61/18

3 6 0

F 0 2 M 61/18

3 6 0 A

C 0 9 K 3/00

1 1 2

C 0 9 K 3/00

1 1 2 D

3/18

1 0 2

3/18

1 0 2

C 2 3 C 22/00

C 2 3 C 22/00

請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-319559

(22) 出願日 平成8年11月29日 (1996. 11. 29)

(65) 公開番号 特開平10-159687

(43) 公開日 平成10年6月16日 (1998. 6. 16)

審査請求日 平成12年1月11日 (2000. 1. 11)

(73) 特許権者 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 中西 正次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(72) 発明者 白澤 淳

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外2名)

審査官 久保 竜一

(56) 参考文献 特開 平7-246365 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.<sup>7</sup>, D B名)

F02M 39/00 - 71/04

(54) 【発明の名称】 筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁であって、その燃料噴射孔表面に、金属アルコキシドとアルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換されたフルオロアルキル基置換アルコキシドを含む被覆溶液を塗布し焼成することから形成された被覆膜を有しており、この被覆膜の膜厚が10nm～100nmであり、前記被覆溶液中の前記フルオロアルキル基置換アルコキシドの濃度が被覆溶液中の全アルコキシド量の5～20モル%であることを特徴とする筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁に関する。より詳細には、その燃料噴射孔表面に、撥液性に優れかつ耐久性の高い被覆膜を有す

る筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁に関する。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関の燃料噴射弁では、バルブの開閉によって確実に燃料を遮断し又は適量の流量を制御しなければならない。また、燃料中にはオイル、添加物、水分等の異物が存在しており、これが作動中に燃料噴射弁の、特に噴射孔に堆積し、デポジットと呼ばれる堆積物が燃料等の流れを妨げてしまう。従って、燃料噴射弁を高精度に構成したとしてもこのような堆積物の存在により燃料等の流れが妨げられ、燃料噴射弁の機能を発揮できなくなってしまう。

【0003】 このような問題を解決するために、撥液処理を施すことによりデポジットの付着を抑制することが従来より提案されている。その一つとして、例えば特開平7-246365号では、金属アルコキシドと、アル

コキシル基の一部がフルオロアルキル基により置換されたフルオロアルキル基置換金属アルコキシドからゾルゲル法により撥液膜を形成する方法が提案されている。すなわち、フルオロアルキル基を含む物質は撥水撥油性を有することが知られており、このフルオロアルキル基を被覆膜の表面に存在させることにより撥液性を付与し、デポジットの付着を防止している。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、燃料の噴射方式は、その噴射を行う位置で分類すると、シリンダ内に直接噴射する筒内噴射と吸気管内に噴射する吸気管噴射に分けられる。筒内噴射の場合、燃料噴射弁は燃焼室内に晒されているため、高温及び爆発圧力に耐える必要があり、デポジットが付着しやすい環境にある。筒内噴射式内燃機関における噴射弁はこのような厳しい環境におかれているため、上記のような従来の被覆膜ではデポジット付着抑制効果が十分ではないといった問題がある。また、この燃料噴射弁は12MPaという高い噴射圧で燃料を噴射するため、このような圧力にも耐える被覆膜が必要であるが、この点においても従来の被覆膜は問題がある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上記問題点を解決するために本発明によれば、筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁において、その燃料噴射孔表面に、金属アルコキシドとアルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換されたフルオロアルキル基置換アルコキシドを含む被覆液を塗布し焼成することから形成された被覆膜を有しており、この被覆膜の膜厚が10nm～100nmであり、前記被覆液中の前記フルオロアルキル基置換アルコキシドの濃度が被覆液中の全アルコキシド量の5～20モル%とされている。

【0006】上記のように、被覆液中のフルオロアルキル基置換アルコキシド濃度と、得られる被覆膜の膜厚を所定の範囲に限定することにより、耐熱性と耐剥離性に優れた、デポジットの付着を抑制する被覆膜とすることができる。

#### 【0007】

【発明の実施の形態】本発明の噴射弁上の被覆膜の形成に用いられる金属アルコキシドとは、下式



で表されるものであり、上式中、Mは金属であり、Rはアルキルであり、nは金属Mの酸化数である。金属Mとしては種々のものを用いることができ、目的とする金属酸化物に対応するものを用いる。金属の例としては、限定するものではないが、Li、Na、Cu、Ca、Sr、Ba、Zn、B、Al、Ga、Y、Si、Ge、Pb、P、Sb、V、Ta、W、La、Nd等を挙げることができる。アルキルとしては、メチル、エチル、プロピル、ブチル等を用いることができる。従って、金属ア

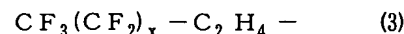
ルコキシドとしては、 $LiOCH_3$ 、 $NaOCH_3$ 、 $Cu(OCH_3)_2$ 、 $Ca(OCH_3)_2$ 、 $Sr(OCH_3)_2$ 、 $Ba(OCH_3)_2$ 、 $Zn(OCH_3)_2$ 、 $B(OC_2H_5)_3$ 、 $Al(i-OC_3H_7)_3$ 、 $Ga(OC_2H_5)_3$ 、 $Y(OC_4H_9)_3$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Ge(OC_2H_5)_4$ 、 $Pb(OC_4H_9)_3$ 、 $PO(OC_2H_5)_3$ 、 $Sb(OC_2H_5)_3$ 、 $VO(OC_2H_5)_3$ 、 $Ta(OC_3H_7)_5$ 、 $W(OC_2H_5)_6$ 、 $La(OC_3H_7)_3$ 、 $Nd(OC_2H_5)_3$ が例示される。

【0008】フルオロアルキル基置換アルコキシドは、下式



(上式中、Rfはフルオロアルキル基であり、Mは上記金属であり、nは金属Mの原子価であり、そしてmはフルオロアルキル基の数である)で表されるように、上記金属アルコキシドのアルコキシル基ORの一部がフルオロアルキル基で置換されているものである。

【0009】このフルオロアルキル基Rfとは、下式



で表されるものである。ここでxは $CF_3$ 基が基材表面に整然と配列するためには5～10であることが好ましい。

【0010】このフルオロアルキル基の存在により、得られた被膜に撥液性が付与され、デポジットの付着が防止される。このフルオロアルキル基置換アルコキシドにおいて、フルオロアルキル基の数、すなわち上記式(2)におけるRfの数mは多いほど得られる被覆膜の撥液性が高いが、逆にフルオロアルキル基の数が多すぎると、立体障害によってフルオロアルキル基が被覆膜の表面に密に配列することができなくなることがあるため、このフルオロアルキル基の数mは1であることが好ましい。

【0011】本発明の噴射弁における被覆膜は、これらのアルコキシドを用いて、いわゆるゾルゲル法により形成される。ゾルゲル法とは、一般には、金属の有機もしくは無機化合物を溶液とし、この溶液中で該化合物の加水分解・重縮合反応を進行させてゾルをゲルにして固化し、このゲルを基材に塗布した後加熱することによって被覆膜を形成する方法である。

【0012】具体的には、上記の金属アルコキシド及びフルオロアルキル基置換アルコキシドに水(加水分解用)、アルコール(均質溶液調製用)、酸もしくは塩基(触媒作用)を加え、被覆溶液を調製する。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が用いられる。触媒として用いられる酸としては、塩酸、硫酸、酢酸、フッ酸が例示される。塩基としては、処理後に揮発によって除去できるアンモニアが用いられる。また、この溶液にゾルゲル法において公知の添加剤、例えばアセチルアセトン等を加えてもよい。

【0013】この被覆溶液中のフルオロアルキル基置換アルコキシドの量は多いほどその効果は高いが、逆に多くなると樹脂の特性に近くなるため被膜の強度、すなわち耐剥離性が低下する。従って、その量はこの被覆溶液

中の全アルコキシドすなわち金属アルコキシドとフルオロアルキル基置換アルコキシドの総量の5~20モル%とする。5モル%未満では十分な撥液性が得られず、20モル%より多いと耐磨耗性、耐剥離性が劣るからである。

【0014】こうして調製した被覆溶液を所定の温度において攪拌して、必要によりエージングさせてアルコキシドの加水分解・重縮合反応を進行させゲル状にする。そしてこの溶液に燃料噴射弁を浸漬し、次いで噴射孔から溶液を排除して噴射孔表面に被覆溶液のウェット被覆膜を形成する。この際、被覆溶液中の溶媒量、特にアルコール量を調節することにより得られる膜厚を調節することができるが、本発明においては、得られる被覆膜の厚さを10~100nmにする。膜厚が10nm未満では被覆膜の耐熱性が低く、一方100nmより厚いと噴射孔からの燃料の噴射圧に耐えることができず剥がれやすくなるからである。この厚さは50nm以下であることがより好ましい。

テトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )	3 g
ヘプタデカフルオロデシル	
トリメトキシシラン ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )	1 g
エタノール	10~100g
0.05N HCl	3 g

を50mlのビーカーに入れ、30分間攪拌混合した。次いでこの溶液を密封容器に移し、25℃にて24時間放置した。なお、エタノールは目的とする膜厚を得るようにその量を調節した。また、ここで溶液中のフルオロアルキル基置換アルコキシドの濃度は全アルコキシドの約10モル%に相当する。

【0017】こうして得られた被覆溶液に直噴エンジン用燃料噴射弁を浸漬し、噴射孔より溶液を吹き飛ばし、噴射孔内面にウェット被覆膜を形成した。次いでこの被覆膜を250℃において1時間焼成し、膜厚の異なる被覆膜を形成した。

【0018】こうして被覆膜を形成した燃料噴射弁を実機にて200時間試験後、噴射孔内の水の接触角を測定した。この噴射孔内の水の接触角は通常の方法のように直接的には測定できないため、間接的に測定した。すなわち、燃料噴射弁を噴射孔を下にして水に接触させると、未処理、すなわち撥液性の被覆膜を設けていない燃料噴

テトラエトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )	3 g
ヘプタデカフルオロデシル	
トリメトキシシラン ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ )	0.1 ~ 3 g
エタノール	40g
0.05N HCl	3 g

を50mlのビーカーに入れ、30分間攪拌混合した。次いでこの溶液を密封容器に移し、25℃にて24時間放置した。なお、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{C}_2\text{H}_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ はその含有量が異なる膜厚を得るようにその量を調節した。

【0021】こうして得られた被覆溶液に直噴エンジン用燃料噴射弁を浸漬し、噴射孔より溶液を吹き飛ばし、噴射孔内面にウェット被覆膜を形成した。次いでこの被

【0015】最後にこの被覆膜を焼成する。通常、この焼成工程の前に水や溶媒を除去する乾燥工程が行われる。この乾燥工程において、フルオロアルキル基が被覆膜の表面上に濃縮する。その結果、得られる被覆膜の表面上に多くのフルオロアルキル基が偏在し、撥液性に大きく寄与する。焼成工程はゾルーゲル法における一般的な方法によって行ってよく、大気中もしくは非酸化性雰囲気中で200~500℃において行われる。大気中で焼成を行う場合は、フルオロアルキル基の分解を防ぐため350℃以下で行うことが好ましい。このようにして、燃料噴射孔表面に撥液性に優れた被覆膜を有する本発明の燃料噴射弁が得られる。

【0016】

【実施例】

実施例1

下記成分

射弁ではこの噴射孔内に水が入り込む。これに対し、撥液性の被覆を形成した燃料噴射弁では噴射孔内にほとんど水が入り込まない。すなわち、撥液性の高いものは撥液性の低いものと比較して水への浸漬後の重量変化が小さいことになる。この原理を利用して、水への浸漬前後の重量変化より、接触角を求めた。形成した膜厚に対する、耐久試験後の膜の接触角の関係を図1に示す。

【0019】デポジットの付着抑制には、接触角の臨界値は70°であるといわれており、図1より、膜厚が10nmより薄い場合、及び100nmより厚い場合には接触角は70°より低かった。被覆膜を分析した結果、10nm未満の膜厚では、被覆膜中のフッ素濃度の減少が認められた。一方50nmを越えると被覆膜の剥離が観察され、100nm以上ではその剥離量が多くなり基材であるSUSの下地の露出が見られた。

【0020】実施例2

下記成分

被覆膜を250℃において1時間焼成し、フルオロアルキル基置換アルコキシド添加量の異なる、膜厚30nmの被覆膜を形成した。

【0022】この被覆膜について、実施例1と同様にして実機にて200時間試験後、水の接触角を測定し、フルオロアルキル基置換アルコキシドの添加量に対する接触角の関係を図2に示す。

【0023】図2より、フルオロアルキル基置換アルコキシドの添加量が5%未満の場合及び20%を越えた場合には接触角は70°より低かった。被覆膜を分析した結果、5%未満では、被覆膜中のフッ素濃度が極めて少なくなっていた（F/Si原子比0.3）。一方20%を越えると被覆膜の剥離が観察された。

【0024】

【発明の効果】金属アルコキシドとアルコキシル基の一部がフルオロアルキル基で置換されたフルオロアルキル基置換アルコキシドを含む被覆溶液よりゾルゲル法にて形成する撥液膜において、この被覆膜の厚さを10nm～

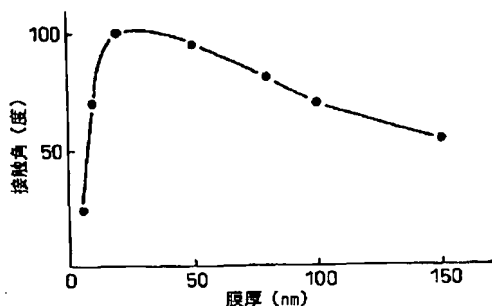
100nmとし、かつ被覆溶液中の前記フルオロアルキル基置換アルコキシドの濃度を被覆溶液中の全アルコキシド量の5～20モル%とすることにより、耐熱性、耐剥離性が向上され、筒内噴射式内燃機関の燃料噴射弁においてデポジット付着抑制効果を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】被覆膜の膜厚と耐久試験後の接触角の関係を示すグラフである。

【図2】被覆膜形成用の被覆溶液中のフルオロアルキル基置換アルコキシドの全アルコキシドに対する量と、耐久試験後の被覆膜の接触角の関係を示すグラフである。

【図1】



【図2】

